Optische Studien
über
I. Kupferammoniakkomplexe,
II. Gelbe und rote Salze aus p-Oxyazobenzolen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

ACAD.
LIPSIENSIS
BIBL.

vorgelegt von

P. W. Robertson

aus **Auckland** (Neuseeland).

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Beckmann.**

Leipzig, den 22. Juni 1909.

Der Procancellar.

Köster.

Herrn Professor T. H. Easterfield,
Victoria College, Neuseeland,
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantzsch,

für die mir bei der Ausführung der Arbeit gegebenen Ratschläge und für das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

I. Optische Studien über Kupferammoniakkomplexe.

Einleitung 11
Der Kobaltdiaminotetranitrokomplex 12
Der Kupferammoniakkomplex 13
Die Kupferpyridinkomplexe 22
Zusammenfassung 27

II. Optische Studien über gelbe und rote Salze aus p-Oxyazobenzolen.

Allgemeiner Teil 31
Experimenteller Teil . . . . . .
Lösungen der Oxyazobenzolsalze 34
Darstellung und Eigenschaften der Salze aus Oxyazobenzol 47
p-Chlor- und p-Brombenzolazophenol und deren Salze . . 51

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546813_0030

I. Optische Studien über Kupferammoniakkomplexe.

Einleitung.

Durch die quantitativen optischen Untersuchungen über die Chlorplatinsäure,[1]) Chromsäure und Dichromsäure, Permangansäure[2]) und ihre Salze hat Hantzsch gezeigt, daß alle diese Stoffe unter fast allen Bedingungen optisch fast unverändert bleiben; die spezifische Farbe und Farbenintensität bleibt bei jeder dieser Gruppen in wässriger Lösung innerhalb der untersuchten Temperatur- und Konzentrationsgebiete selbst in stärkst sauren und stärkst alkalischen Lösungen fast konstant. Die Farbe wird also in Lösung weder beim Übergang einer Säure in ihre Alkalisalze, noch beim Übergang beider in ihre Ionen geändert. Dies bedeutet zunächst: die wahren Chromophore dieser farbigen Stoffe sind die (unter den Versuchsbedingungen) konstitutiv unveränderlichen, völlig gesättigten Komplexe,

$$(MnO_4)' \qquad (CrO_4)'' \qquad (CrO_7)'' \qquad (PtCl_6)''$$

die also in Form der Ionen sowie in direkter Verbindung mit Wasserstoff und Alkalimetallen konstante Lichtabsorption besitzen. Auch verschiedene Lösungsmittel verändern die Farbe derartiger Stoffe nur wenig. Erhebliche Farbveränderungen im sichtbaren Teile des Spektrums erfolgen also nur, wenn sich die Komplexe bei Veränderung der Versuchsbedingungen ändern, also z. B. wenn der alkalistabile Komplex der Chromate CrO_4 beim Ansäuern in den säurestabilen Komplex der Dichromate Cr_2O_7 übergeht — nicht aber beim bloßen Vorgang der Lösung oder Ionisation, weil sich strukturell unveränderliche und koordinativ gesättigte Komplexe nicht durch chemische Wirkung des Wassers verändern können.

---

[1]) Berl. Ber. **41**, 1216 (1908).

[2]) Z. phys. Chem. **63** (1908).

Der Kobaltdiaminotetranitrokomplex

$$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]'$$

der im Sinne der Koordinationstheorie von Werner auch als ein gesättigter Komplex zu betrachten ist, ergab eine weitere Bestätigung dieser Theorie. Die folgende Tabelle zeigt die optische Identität des Kaliumsalzes in wässriger, methylalkoholischer und Pyridin-Lösung.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden durch das König-Grünbaum-Martens'sche Spektralphotometer verglichen. Das Absorptionsverhältnis oder die „Molekularextinktion" M. E. wurde für die drei Quecksilberlinien $\lambda = 436$ (blau), $\lambda = 546$ (grün), $\lambda = 576$ (gelb) ermittelt. Je nach der Konzentration konnten natürlich häufig nur eine oder zwei Linien zur Messung benutzt werden.

M. E. von $\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]$ K bei 15°

V	Wasser $\lambda = 546$	Wasser $\lambda = 436$	Pyridin $\lambda = 436$	Methylalkohol $\lambda = 436$
10	3,9	—	—	—
25	4,1	—	—	—
50	4,2	—	—	—
100	3,9	—	—	—
400	4,2	490	—	—
1000	—	500	520	530
2000	—	500	520	530
4000	—	490	530	540
10000	—	490	—	540

Wie die folgenden Zahlen zeigen, ist die Molekularextinktion für das Salz in Pyridinlösung auch von der Temperatur unabhängig; die wässrigen und alkoholischen Lösungen wurden leider bei höheren Temperaturen zersetzt.

M. E. von $\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]$ K in Pyridin; V = 1000.

t	15°	70°
M. E.	510	520

Der Kupferammoniakkomplex.

Der Komplex $Cu(NH_3)''_4$ unterscheidet sich von den oben erwähnten gesättigten Komplexen nur dadurch, daß er leicht Ammoniak abgibt und erst durch Überschuß von Ammoniak stabilisiert wird. Daher wurde zunächst ermittelt, unter welchen Bedingungen der Komplex vollständig gebildet wird und dann bewiesen, daß er unter diesen Bedingungen in Form verschiedener Salze $Cu(NH_3)_4X_2$ und als die freie Base $Cu(NH_3)_4(OH)_2$, in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen optisch unveränderlich ist.

Nach Dawson und Mc Cray[1]) ist allerdings durch Bestimmung des freien Ammoniaks in ammoniakalischen Kupferlösungen mit Hilfe einer Verteilungsmethode für die Lösungen der Salze die Existenz des auch in den festen Salzen vorhandenen Komplexes $Cu(NH_3)_4$ nachgewiesen worden, wobei aber die Frage offen bleibt, ob dieser Komplex in wässriger Lösung nicht auch hydratisiert ist.

$$Cu \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ (OH_2)_2 \end{matrix}$$

Dagegen soll ebenfalls nach Dawson in einer solchen alkalisierten Lösung der ammoniakärmere Komplex $Cu(NH_3)_2$,

[1]) J. Lond. Chem. Soc. 1900, 1239; 1901, 107; 1906, 1666.

also die Base Kupferdiaminhydrat $[Cu(NH_3)_2](OH)_2$ vorhanden sein, eine Angabe, die Bonsdorff[1]) durch Leitfähigkeitsbestimmungen bestätigt zu haben glaubt. Tatsächlich konnte aber gezeigt werden, daß in allen ammoniakalischen Kupferlösungen dieselben einfachsten optischen Verhältnisse obwalten.

Tabelle I.

M. E. wässriger Lösungen von $CuSO_4$ + n Mol. NH_3.

Mol. NH_3	4,1	6	8	10	20	40	100	200
V	a) für die grüne Linie $\lambda = 546$							
4	36,0	—	36,8	—	—	—	—	—
10	33,4	35,6	36,4	—	36,6	—	—	—
50	—	—	32,0	33,4	36,8	37,4	36,6	37,2
100	—	—	—	30,2	34,4	37,0	36,8	36,8
200	—	—	—	26,2	31,0	34,4	36,4	36,6
	b) für die gelbe Linie $\lambda = 576$							
10	44,0	47,2	48,4	—	48,8	—	—	—
100	—	—	—	38,4	44,0	48,8	49,2	

Wie die Tabelle zeigt, wird die Farbe aller Lösungen durch eine mit wachsender Verdünnung wachsende Menge Ammoniak schließlich konstant, also bei allen Konzentrationen schließlich derselbe ammoniakreichste Komplex gebildet, für den im Mittel die Werte 36,8 ($\lambda = 546$) und 49,0 ($\lambda = 576$) charakterisiert sind. Diese beiden Grenzwerte treten ferner stets bei denselben Konzentrationen auf, zeigen also die Vollendung der Bildung dieses Kupferammoniakkomplexes an. Da diese Werte in den konzentriertesten überhaupt erhältlichen Lösungen schon durch reichlich 4 Mol. NH_3 (die zur Lösung des zuerst gefällten Kupfer-

[1]) Z. anorg. Chem. **41**, 132 (1904).

hydrats gerade erforderliche Menge) fast erreicht und auch bei sehr großem Ammoniaküberschuß nicht überschritten werden, so geht daraus hervor, das das Kupfer in wässrig-ammoniakalischer Lösung vier, aber auch nur vier Ammoniakmoleküle addiert, daß also der Komplex im gelösten wie im festen Zustande Kupfertetramin $Cu(NH_3)_4$ ist. Nur bei großer Verdünnung und geringem Ammoniaküberschuß werden, zufolge der alsdann vorhandenen niedrigeren Molekularextinktionen die tieffarbigen Kupfertetraminkomplexe in hellerfarbige verwandelt; zweifellos dadurch, daß partiell das Ammoniak herausgenommen und wohl durch Wasser ersetzt wird, daß also Gleichgewichte folgender Komplexe gebildet werden,

$$Cu(NH_3)_4 + H_2O \rightleftarrows Cu\begin{matrix}(NH_3)_3\\(OH_2)\end{matrix} + NH_3$$

$$Cu\begin{matrix}(NH_3)_3\\(OH_2)\end{matrix} + H_2O \rightleftarrows Cu\begin{matrix}(NH_3)_2\\(OH_2)_2\end{matrix} + NH_3 \quad \text{usw.}$$

Diese Gleichgewichte liegen aber so sehr auf der Seite des Kupfertetramins, daß letzteres selbst bei großer Verdünnung, also großem Überschuß von Wasser schon durch relativ geringen Ammoniaküberschuß praktisch vollständig vor Zersetzung geschützt wird. Hierdurch äußert sich zugleich die viel stärkere Affinität des Kupfers zum Ammoniak als zum Wasser.

Durch die optische Methode wird auch ein Widerspruch zwischen zwei früheren Angaben beseitigt. Nach Locke und Forsall[1]) soll der Kupferammoniakkomplex auch bei erheblichen Verdünnungen ohne entsprechendes Wachstum des Ammoniaküberschusses konstant bleiben; nach Dawson[1]) soll derselbe Komplex umgekehrt selbst bei großem

[1]) Am. Chem. J. 1904, 268.
[1]) J. Lond. Chem. Soc. 1906, 1672.

Ammoniaküberschuß nie vollständig gebildet werden. Tatsächlich liegt die Wahrheit nach den obigen Versuchen in der Mitte. Zugleich zeigt sich durch die Lösung dieses Widerspruchs die Einfachheit und Sicherheit der optischen Methode im Unterschiede zu den von den genannten Forschern verwandten rechnerisch und experimentell komplizierten Verteilungsmethoden. Beiläufig sei noch bemerkt, daß Dawsons Zahlen sich auch nicht dem Massenwirkungsgesetz fügen, da z. B. bei Überschuß von Ammoniak nach Dawson in $^1/_{80}$-molar-Kupferlösungen auf 1 Atom Cu nur 3,5, in $^1/_{40}$-molar-Lösungen nur 3,6, in $^1/_{10}$-molar-Lösungen nur 3,8 Mol. Ammoniak, also selbst im Maximum niemals 4 Mol. an Kupfer gebunden sein sollen.

Die folgende Tabelle II zeigt die optische Identität aller untersuchten Sauerstoff- und Haloidsalze des Kupfers für sehr große Konzentrationsgebiete in wässrigem Ammoniak, dessen Überschuß stets so groß war, daß für jede Lösung konstante Molekularextinktionen erhalten wurden.

Tabelle II.

M. E. verschiedener Kupfersalze in überschüssigem wässrigem Ammoniak.

V	Blaue Linie $\lambda = 436$		Grüne Linie $\lambda = 546$			Gelbe Linie $\lambda = 576$
	$CuSO_4$	$Cu(OAc)_2$	$CuSO_4$	$CuBr_2$	$Cu(OAc)_2$	$CuSO_4$
4	1,04	—	37,4	36,0	—	49,4
10	—	—	36,2	—	—	48,8
50	1,04	1,00	37,2	—	36,8	50,0
64	1,02	—	—	—	—	—
100	—	—	36,8	36,0	36,6	49,2
200	—	—	36,6	—	37,0	49,2
400	—	—	36,6	—	36,6	—

Dieselbe optische Identität zeigen aber bemerkenswerter Weise zufolge der Tabelle III auch die mit beliebigem Überschuß von Natron versetzten Ammoniaklösungen von Kupfersalzen, sowie die Lösungen von Kupferhydroxyd in überschüssigem Ammoniak.

Tabelle III.

M. E. ammoniakalischer Kupferlösungen + n Mol. Natron.

	$CuSO_4$ in wässrigem Ammoniak v = 50				$Cu(OH)_2$ v = 200
	ohne NaOH	+1 NaOH	+10 NaOH	+200 NaOH	n H_3N
$\lambda = 546$ (grün)	36,6	36,8	36,2	36,2	36,9
$\lambda = 576$ (gelb)	49,2	48,4	—	48,0	—

Damit ist die Zusammensetzung der nicht isolierbaren Kupferammoniakbase eindeutig bestimmt. Sie ist nicht nach Dawson Kupferdiaminhydrat $Cu(NH_3)_2(OH)_2$, sondern Kupfertetraminhydrat $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Da ferner diese Base zufolge der Leitfähigkeitsbestimmungen von Bonsdorff[1]) sehr schwach ist, sind bei Anwesenheit eines zweihundertfachen Überschusses von Natron sicher nicht mehr die Ionen, sondern praktisch nur noch undissoziierte Moleküle vorhanden; es ist also die wirkliche Base optisch untersucht worden.

Die kleine Tabelle IV zeigt endlich, daß wässrig-ammoniakalische Kupferlösungen auch innerhalb weiter Temperaturgrenzen keinen unter den Versuchsbedingungen nachweisbaren optischen Temperaturkoeffizienten besitzen, daß also das chromophore Kupfertetramin (bei genügendem Ammoniak-Überschuß) sich in der Lösung nicht verändert.

[1]) Z. anorg. Chem. **41**, 132 (1904).

Tabelle IV.

M. E. für $\lambda = 546$ von Kupfersulfat in überschüssigem wässrigen Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen.

Konzentration	$t = 20^0$	$t = 70^0$
$v = 50$	37,0	37,0
$v = 100$	36,6	36,6

Die bisherigen Versuche zeigen streng genommen nur, daß der Komplex in allen untersuchten Lösungen auf ein Kupferatom vier Mol. Ammoniak enthält; sie schließen aber die Möglichkeit noch nicht aus, daß in diesem Radikal außerdem noch Wasser (nach Art der Aquoverbindungen) an das Metall gebunden ist. Auch diese Frage läßt sich auf optischem Wege, und zwar verneinend beantworten, nämlich durch Untersuchung von Kupfersalzen in nicht-wässrigen Lösungen bei Anwesenheit von überschüssigem Ammoniak. Freilich eignete sich hierzu, wegen der Unlöslichkeit aller Salze anorganischer Säuren in nicht-wässrigen Medien (auch die Kupferhaloide werden aus Alkohollösung durch Ammoniakgas als blaue Kupfertetraminhaloide gefällt), nur Kupferacetat. Die Tabelle V zeigt wieder die optische Identität dieser Lösungen in drei verschiedenen Medien bei genügendem Überschuß an Ammoniak.

Tabelle V.

Mittelwerte der M. E. von Kupferacetat + n Mol. Ammoniak.

	In Wasser	In Methyl-alkohol	In Äthyl-alkohol
$\lambda = 546$ (grün)	36,8	37,4	36,8
$\lambda = 436$ (blau)	1,00	1,02	0,96

Hiernach ist also zunächst in allen tiefblauen ammoniakalischen Lösungen von Kupferacetat Kupfertetramin-

acetat $[Cu(NH_3)_4](OAc)_2$ vorhanden; es sind also durch das Ammoniak beide Acetylgruppen vom Kupfer als Anionen abgetrennt worden; was deshalb hervorzuheben ist, weil nach Sidgwick und Tizard[1]) in den rein wässrigen blaugrünen Kupferacetatlösungen nicht Kupferionen oder wohl richtiger Kupfertetraquoionen $Cu(OH_2)_4$, sondern selbst bei großer Verdünnung fast nur die Ionen Cu(OAc) oder wohl richtiger die hydratisierten Ionen

$$\left[Cu \begin{matrix} OAc \\ (OH_2)_3 \end{matrix}\right]$$

vorhanden sind.

Von allgemeinerer Bedeutung ist die optische Identität aller Kupferacetatlösungen trotz der Verschiedenheit der Lösungsmittel deshalb, weil diese Identität nicht eintreten dürfte, wenn sich die Lösungsmittel an der Zusammensetzung der komplexen Kupferkationen aktiv beteiligten, wenn also z. B. Wasser den Komplex

$$Cu \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ (OH_2)_2, \end{matrix}$$

Methylalkohol den Komplex

$$Cu \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ (OCH_4)_2 \end{matrix}$$

usw. erzeugte. Denn daß eine solche Beteiligung des Lösungsmittels an der Komplexbildung auch die Farbe der gelösten Salze beeinflußt, das zeigt außer zahlreichen bekannten Beispielen gerade auch für unseren Fall die Tatsache, daß festes Kupferacetat von allen ammoniakfreien Flüssigkeiten, in denen es sich überhaupt löst, mit sehr wechselnder Farbennuance gelöst wird, nämlich von Wasser mit blaugrüner, von Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol mit smaragd-

[1]) J. Lond. Chem. Soc. 1902, 187.

grüner Farbe, die außerdem mit zunehmendem Mol.-Gewicht der Alkohole, namentlich beim Vergleich von Methyl- und Äthylalkohollösungen mit solchen vom Amylalkohol, bereits sichtbar immer gelbstichiger wird. Noch deutlicher zeigen sich diese Unterschiede durch Bestimmung der Mol.-Extinktionen. Bei diesen Messungen konnten die wässrigen Lösungen wegen ihrer stark abweichenden blaugrünen Farbe außer Betracht bleiben; die alkoholischen Lösungen wurden vermittels der hier geeignetsten violetten Quecksilberlinie $\lambda = 404$ unter einander verglichen und ergaben folgende, von der Konzentration unabhängige Werte:

	Kupferacetat in Lösung von		
	Methylalkohol	Äthylalkohol	Amylalkohol
M. E.	22	26	55

Da nun die Verschiedenheit des Dissoziationsgrades optisch auch hier belanglos ist, weil nach der Tabelle V alle Lösungen von Kupfertetraminacetat $[Cu(NH_3)_4](OAc)_2$ in Wasser und Alkoholen trotz ihres sehr verschiedenen Dissoziationsgrades optisch identisch sind, so kann die optische Verschiedenheit aller ammoniakfreien Lösungen von Kupferacetat nur darauf zurückgeführt werden, das in jeder dieser Lösungen chemisch verschiedene (obgleich im einzelnen noch unbekannte) Komplexe vorhanden sind, die wieder nur durch Betätigung der einzelnen Lösungsmittel an der Bildung der Komplexe entstanden sein können. Damit ist also der wichtige Satz nachgewiesen, daß Lösungsmittel, wenn sie in einen farbigen Komplex eintreten, auch dessen Farbe verändern. Und umgekehrt: Wenn sich nach Tabelle V die Farbe des Kupfertetraminkomplexes in verschiedenen Medien nicht ändert, so addieren sich die Lösungsmittel nicht an den Komplex. Der chemische Grund für das optisch verschiedene Verhalten von Kupfertetraminacetat und von Kupferacetat ist natürlich der, daß der Komplex $Cu(NH_3)_4$ gesättigt und sehr beständig ist, während Kupferacetat

$Cu(OAc)_2$ auch als Monohydrat $Cu(OAc)_2$, H_2O ungesättigt ist und daher von den erwähnten verschiedenen Lösungsmitteln zu chemisch verschiedenen Komplexen, also z. B. durch Methylalkohol zu

$$Cu \begin{matrix} (OAc)_2 \\ (OCH_4)_2, \end{matrix}$$

durch Äthylalkohol zu

$$Cu \begin{matrix} (OAc)_2 \\ (OC_2H_6)_2 \end{matrix}$$

usw. gelöst wird.

Aus der Konstanz der Molekularextinktionen ammoniakalischer Kupferlösungen für gelbes, grünes und blaues Quecksilberlicht unter allen in den Tabellen I—V angegebenen Bedingungen folgt also:

1. Die Unabhängigkeit der Farbe von der Konzentration, d. i. die Gültigkeit von Beers Gesetz innerhalb aller untersuchten Konzentrationsgebiete.

2. Die Unabhängigkeit der Farbe vom Dissoziationsgrade, also die Gleichfarbigkeit des ionisierten und des nicht ionisierten Anteils oder die Bestätigung des Satzes von Hantzsch, daß sich durch einfache Ionisation ohne gleichzeitige chemische Änderung auch die Farbe nicht ändert.

3. Die Unabhängigkeit der Farbe vom Lösungsmittel und damit dessen Unfähigkeit, sich chemisch an das Kupfertetramin unter Bildung neuer Komplexe anzulagern.

4. Die Unabhängigkeit der Farbe von den an das Kupfertetramin gebundenen Anionen SO_4, Br(Cl), OAc und OH, und damit die Berechtigung, diese Komplexe wenigstens innerhalb der Versuchsbedingungen als optisch unwirksam oder farblos zu betrachten.

Kupferalkylaminkomplexe sind im Gegensatz zum Kupfertetramin sehr wenig stabil; das durch Methylamin, Äthylamin, Diäthylamin und Triäthylamin aus Kupfersalzen

gefällte Hydroxyd löst sich im Überschusse der Amine nicht oder nur sehr wenig auf — zweifellos deshalb, weil diese Basen bereits zu stark sind; denn die schwächeren Amine, wie Benzylamin und namentlich Pyridin, verhalten sich hierin wieder ähnlich dem schwächeren Ammoniak.

Genauer optisch untersucht wurden die in Lösungen vorhandenen

Kupfer-Pyridinkomplexe.

Die Bindekraft des Kupfers für Pyridin ist geringer als die für Ammoniak; denn in wässrigen Lösungen von Kupfersulfat werden zufolge der Tabelle VI die gesamten Kupferionen der Kupferaquokomplexe bei gleichen Verdünnungen erst durch einen viel größeren Überschuß von Pyridin als von Ammoniak vollständig in die tiefblauen Pyridinkomplexe verwandelt.

Tabelle VI.

M. E. für wässrige Lösungen von $CuSO_4$ + n Pyridin.

Mol. Pyridin	8	10	20	40	100
V	Grüne Linie $\lambda = 546$				
10	—	36,0	42,4	—	—
50	—	22,2	35,2	41,0	42,4
100	15,2	17,2	26,0	35,0	41,4
500	—	9,8	19,0	27,4	39,4

Auch hier wird, wie die Tabelle VII zeigt, die Farbe des Chromophors, d. i. des Kupferpyridinkomplexes, weder von der Natur des farblosen Anions noch von der Verdünnung, d. i. vom Dissoziationsgrade, beeinflußt.

Tabelle VII.

M. E. von wässrigen Lösungen verschiedener Kupfersalze mit Überschuß von Pyridin.

	$CuSO_4$	$CuSO_4$	$Cu(O \cdot COCH_3)_2$	$Cu(O \cdot CHO)_2$
V	blaue Linie $\lambda = 436$	grüne Linie $\lambda = 546$		
10	—	42,4	—	—
50	3,2	42,4	41,6	42,0
100	—	41,4	41,2	42,6
200	—	42,0	41,8	42,0

Die Molekularextinktion ($\lambda = 546$) von rund 42 ist also für den in wässrigen Lösungen vorhandenen pyridinreichsten Komplex charakteristisch.

In nicht wässrigen Kupferacetatpyridinlösungen ist dagegen, wie die Tabelle VIII zeigt, zufolge der viel kleineren, aber ebenfalls konstanten Molekularextinktionen ein anderer Komplex vorhanden, der nicht nur im Grün, sonderen auch im Blau viel weniger absorbiert.

Tabelle VIII.

M. E. von Kupferacetat in reinem und in alkoholischem Pyridin.

	$Cu(OAc)_2$ in reinem Pyridin	$Cu(OAc)_2$ in Alkohol + n Pyridin	$Cu(OAc)_2$ in reinem Pyridin	$Cu(OAc)_2$ in Alkohol + n Pyridin
V	blaue Linie $\lambda = 436$		grüne Linie $\lambda = 546$	
50	2,1	2,2	21,8	21,4
100	2,0	2,3	21,4	21,4
200	—	—	21,2	—
500	—	—	20,8	21,4

Die optische Identität der Lösungen in reinem Pyridin und in alkoholischem Pyridin zeigt, daß in beiden derselbe pyridinhaltige Komplex vorhanden ist. Wahrscheinlich werden die Acetylgruppen, von denen schon in rein wässriger Lösung nur eine abdissoziiert, in diesen kaum ionisierend wirkenden Medien beide am Kupfer fixiert bleiben, also der Komplex

$$Cu \begin{matrix} (OAc)_2 \\ Py_2 \end{matrix}$$

gebildet worden sein.

Der in wässrigen Pyridinlösungen enthaltene Komplex dürfte, da er viel tiefer farbig ist, wohl auch mehr als zwei stark „auxochrom" wirkende Pyridinmoleküle enthalten. Daß aber vom Pyridin nicht wie vom Ammoniak in Lösung vier, sondern weniger Moleküle fixiert werden, ergibt sich aus folgendem: Wenn im wässrigen Pyridin das dem Kupfertetramin analoge Kupfertetrapyridin $CuPy_4$ enthalten wäre, dann sollte eine optisch konstante Kupferammoniaklösung ($CuX_2 + n\ NH_3$) beim Vermischen mit einer optisch konstanten Kupferpyridinlösung ($CuX_2 + m\ Py$) von gleicher Kupferkonzentration entweder einen zwischen beiden Molekularextinktionen liegenden Mittelwert, oder, da nach obigem Ammoniak leichter als Pyridin vom Kupfer fixiert wird, also sich vielleicht lauter Komplexe $Cu(NH_3)_4$ bilden könnten, im Maximum die Molekularextinktion der Kupferammoniaklösung ergeben. Tatsächlich ergab sich aber der Mischungswert der Mol.-Extinktionen bei verschiedenen Versuchen (mit wechselndem Überschuß von Ammoniak und Pyridin) stets kleiner als jeder der beiden. Als Beispiel sei nur ein Versuch angeführt:

M. E. für $\lambda = 546$.

($CuSO_4 + n\ H_3N$)	42,6	
		nach der Mischung 34,0.
($CuSO_4 + m\ Py$)	36,6	

Diese Tatsache, daß bei der Mischung ein neuer Komplex von minder intensiver Farbe gebildet worden ist, der also

dem viel heller farbigen Kupferaquokomplex bereits näher steht, zeigt zunächst sicher, daß in Kupferpyridinlösungen nicht der Komplex $CuPy_4$, enthalten ist, und daß die durch Umsatz mit dem Kupfertetramin $Cu(NH_3)_4$ gebildeten gemischten Komplexe gleichzeitig das schwächer auxochrom wirkende Wasser aufgenommen haben. Dieses eigenartige Phänomen läßt sich nur so erklären: Da der Komplex $CuPy_4$ gerade wegen dieser Erscheinung in wässrigen Pyridinlösungen nicht existieren kann, kommen nur Komplexe mit 3 oder mit 2 Mol. Pyridin in Betracht, die wohl durch Addition von Wasser auf den Typus MeR_4 gebracht werden, also den Formeln

$$Cu\begin{matrix}Py_3\\OH_2\end{matrix} \qquad \text{oder} \qquad Cu\begin{matrix}Py_2\\(OH_2)_2\end{matrix}$$

entsprechen.

Am einfachsten läßt sich die beim Zusatz von Kupfertetraminlösung unter Farbaufhellung eintretende, natürlich nur partielle Umsetzung mit Hilfe des Tripyridinkomplexes formulieren wie folgt:

$$Cu(NH_3)_4 + Cu\begin{matrix}OH_2\\Py_3\end{matrix} + H_2O \rightleftarrows 2\,Cu\begin{matrix}(NH_3)_2\\Py\\H_2O\end{matrix} + Py.$$

Aus den hier gewonnenen Resultaten ergibt sich endlich auch mit großer Wahrscheinlichkeit, daß das Kupfer, wenigstens in Lösung, selbst dann nur vier Gruppen zu addieren, also nur Komplexe von der Form CuR_4 zu bilden vermag, wenn die addierten Stoffe im Überschuß oder sogar als Lösungsmittel vorhanden sind. So besteht selbst in stark ammoniakalischer Lösung nur Kupfertetramin, $Cu(NH_3)_4$, das in wässriger Lösung kein Wasser und in alkoholischen Lösungen keine Alkohole zu addieren vermag; so werden selbst in pyridinhaltigen und reinen Pyridinlösungen sogar stets weniger als 4 Mol. Pyridin vom Kupfer fixiert. Dasselbe scheint auch für rein wässrige Lösungen zu gelten; denn da bekanntlich kristallisierter Kupfervitriol

SO_4Cu, $5\,H_2O$ dasselbe Absorptionsverhältnis besitzt wie wässrige (schwach saure) Kupferlösungen, so können nach dem überall bestätigten Satze: Identität der Farbe = Identität der Komplexe, entweder nur Komplexe $Cu(OH_2)_5$ oder nur Komplexe $Cu(OH_2)_4$, also auch in wässriger Lösung nicht wasserreichere Komplexe, z. B. $Cu(OH_2)_6$, vorhanden sein. Da nun stabile Komplexe von der Form CuR_5 ebensowenig wie solche von der Form CuR_6 bekannt sind, werden wässrige Kupfersalzlösungen so gut wie sicher nicht Pentaquokomplexe, sondern die den Kupfertetraminkomplexen analogen Kupfertetraquokomplexen enthalten, entsprechend der von Werner stets befürworteten Formel des festen Kupfervitriols $Cu(OH_2)_4SO_4$, aq. Da jedoch neuerdings Ad. Grün und F. Bockisch[1]) die von ihnen isolierten Glykol- und Glycerinverbindungen $CuSO_4$, $2\,C_2H_4(OH)_2$, $2\,H_2O$ und $CuSO_4$, $3\,C_3H_5(OH)_3$, H_2O zum Teil auf den Typus CuR_6 zurückführen, und da auch feste Kupfersulfatdoppelsalze als Hexahydrate, z. B. $(H_4N)_2SO_4$, $CuSO_4$, $6\,H_2O$, sowie nach Werner[2]) feste Äthylendiaminsalze von der Form

$$Cu\left|\begin{matrix}NH_2 \cdot CH_2\\ |\\ NH_2 \cdot CH_2\end{matrix}\right|_3 X_2$$

und nach P. Pfeiffer[3]) feste Hexapyridinsalze $CuPy_6X_2$ bekannt sind, so ist diese Frage noch nicht definitiv entschieden. Doch sei wenigstens darauf hingewiesen, daß in den bisher nur in festem Zustande beständigen komplizierten Additionsprodukten nicht alle Addenden in komplexer Bindung mit dem Kupfer vereinigt zu sein brauchen, ja daß eine solche Annahme nicht einmal wahrscheinlich ist, da man nach Pfeiffer[4]) noch viel kompliziertere Additionsprodukte, z. B. $Cu(NO_3)_2$, 6 Py, $3\,H_2O$, in fester Form kennt.

[1]) Berl. Ber. **41**, 3465 (1908).
[2]) Z. anorg. Chem. **21**, 218 (1899).
[3]) Z. anorg. Chem. **48**, 101 (1905).
[4]) Z. anorg. Chem. **48**, 101 (1905).

Zusammenfassung.

1. Alle Cupriverbindungen sind in allen wässrigen und alkoholischen Ammoniaklösungen optisch identisch und enthalten als Chromophor ausschließlich den Kupfertetraminkomplex $Cu(NH_3)_4$. Auch die Kupferammoniakbase ist Kupfertetraminhydrat $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ und nicht, wie bisher angenommen, Kupferdiaminhydrat.

2. Alle diese Kupferlösungen mit dem Komplex $Cu(NH_3)_4$ werden gleich den anderen bisher untersuchten, völlig gesättigten, farbigen Komplexen CrO_4, Cr_2O_7 und MnO_4 (natürlich nur innerhalb ihres Existenzgebietes und innerhalb des untersuchten sichtbaren Spektralgebietes) weder durch Veränderungen der Temperatur noch des Dissoziationsgrades, noch der Lösungsmittel merklich verändert. Scheinbare Abweichungen sind auf Veränderung der Komplexe, also z. B. auf Bildung des Triamin-Aquokomplexes

$$Cu \begin{matrix} (NH_3)_3 \\ (OH_2) \end{matrix}$$

zurückzuführen.

3. Alle Kupfersalze, auch Kupferacetat, werden in wässrigem Pyridin, bei genügendem Überschuß des letzteren, ebenfalls optisch identisch; der darin enthaltene Kupferpyridinkomplex ist unbeständiger als Kupfertetramin und enthält sicher nicht vier, sondern weniger, wahrscheinlich nur 3 Mol. Pyridin, entspricht also wohl der Zusammensetzung

$$Cu \begin{matrix} Py_3 \\ OH_2. \end{matrix}$$

Kupferacetatlösungen in reinen und in alkoholischen Pyridinlösungen enthalten einen anderen, schwächer farbigen und daher wohl noch pyridinärmeren Komplex, wahrscheinlich mit 2 Mol. Pyridin, entsprechend der Formel

$$Cu \begin{matrix} Py_2 \\ (OAc)_2 \end{matrix}.$$

4. Kupferacetatlösungen in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol sind optisch wesentlich von einander verschieden und enthalten daher lauter verschiedene, durch Addition der Lösungsmittel an die ungesättigte Verbindung $Cu(OAc)_2$ entstandene Komplexe.

5. Aus der hierdurch erwiesenen Tatsache, daß Wasser und Alkohole beim Eintritt in den Komplex auch dessen Farbe verändern, folgt, daß Kupfertetramin in allen Lösungen als solches, also nicht in Form komplizierterer Komplexe, etwa von der Form

$$Cu \begin{matrix} R_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix}$$

gelöst wird.

6. Zufolge dieses Verhaltens der Kupfersalze in wässrigem Ammoniak und in Pyridin, sowie der optischen Identität von festem Kupfervitriol mit dessen wässriger Lösung bildet das Kupfer, wenigstens in Lösung nur Komplexe vom Typus CuR_4, besitzt also die Coordinationszahl 4.

II. Gelbe und rote Salze aus p-Oxyazobenzolen.

Allgemeiner Teil.

Die bei der Salzbildung der p-Oxyazokörper stattfindenden Farbveränderungen, die bisher nur in Lösung verfolgt worden sind, haben zur Untersuchung der bisher nur in wenig Repräsentanten bekannten festen Salze geführt, die in reiner Form nur ziemlich mühsam gewonnen werden können. Das Resultat ist auch für die Salzbildung in Lösung beachtenswert; denn die Salze aus p-Oxyazokörpern mit farblosen Metallen existieren in einer gelben und in einer roten Modifikation, die beide noch zu orangefarbenen Mischsalzen zusammentreten können. Diese beiden Formen verhalten sich zu einander ganz ähnlich wie die gelben und roten Salze aus Nitrophenolen und Dinitrokörpern. Wasserfreie Salze ein und desselben Metalls, also Salze von völlig gleicher Zusammensetzung sind nur selten (in Form einiger Silbersalze) zu isolieren; alsdann wandelt sich die eine (labile) Form sehr leicht spontan in die andere (stabile) Form um. Meist unterscheiden sich die gelben und roten Salze durch Wechsel der Alkalimetalle — so sind meist die Li-Salze gelb, die Na-Salze orange, die K-, Rb-, Cs-Salze rot — oder dadurch, daß sie entweder mit oder ohne Kristallflüssigkeit bestehen. Besonders häufig sind orangefarbene Mischsalze von der Form $Ar \cdot N_2 \cdot Ar \cdot OMe + {}^1/_2$ (CH_3OH, C_2H_5OH, $CH_3COOC_2H_5$, $CH_3.CO.CH_3$, C_5H_5N usw.), deren Farbe durch den addierten Stoff nicht verändert wird. Sie bestehen also aus 1 Mol. rotem Salz, 1 Mol. gelbem Salz und 1 Mol. Kristallflüssigkeit und werden durch deren Verlust (je nach der Natur des Metalls) entweder gelb oder rot oder bleiben auch bisweilen orange.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Alkali- und Silbersalze von 4 verschiedenen p-Oxyazobenzolen.

	Benzol-azophenol	p-Chlorbenzol-azo-phenol	p-Brombenzol-azophenol	Benzolazo-o-dibromphenol
Freie Substanz	gelb	gelb $+ {}^1/_2$ H_2O hellrot	gelb $+ {}^1/_2$ H_2O dunkelrot	orange
Li-Salz	hellgelb $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel [1] hellorange	hellgelb $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel hellorange	hellgelb $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel hellorange	hellgelb $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel hellorange
Na-Salz	dunkelorange $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel orange	orange $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel orange	orange $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel orange	gelb $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel orange
K-Salz	rot $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel orange	hellrot $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsm. orange x C_2H_5OH dunkelrot?	rot $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel orange	orange $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel orange
Rb-Salz	dunkelrot $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel orange	orangerot $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsm. orange x C_2H_5OH dunkelrot?	rot $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel orange	orange $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel orange
Cs-Salz	ziegelrot $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel orange	rot $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsm. orange x C_2H_5OH dunkelrot?	rot $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel orange	orange $+ {}^1/_2$ Mol. Lösungsmittel orange
Ag-Salz	gelb rot (labil)	gelb rot (labil)	gelb rot (labil)	rot

[1]) Lösungsmittel: Methylalkohol, Äthylalkohol, Äthylacetat, Aceton oder Pyridin.

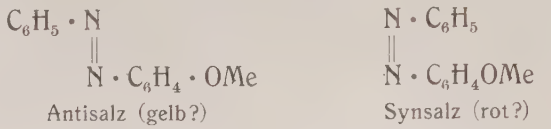
Die Existenz gelber und roter Oxyazosalze wirft auch auf die Natur der freien meist gelben bis orangefarbenen Oxyazokörper und ihrer teils gelben, teils roten Hydrate neues Licht; denn es wird nunmehr sehr wahrscheinlich, daß auch freie Oxyazokörper in einer gelben und einer roten Form bestehen könnten und daß auch hier das Kristallwasser nicht direkt die Farbe verändert bezw. vertieft, sondern nur indirekt, indem es die überaus labile rote Form stabilisiert. Auch die Salzbildung der Oxyazokörper erscheint nunmehr in einem ganz anderen Lichte als bisher: Wenn man vorher nicht mit Unrecht deshalb, weil die meisten Oxyazosalze dunkler farbig als die zugehörigen Oxyazokörper sind, diese Farbvertiefung auf eine „auxochrome" Wirkung der Metalle zurückführen konnte — wie dies z. B. von H. Gorke[1]) geschen ist — so ist schon diese Tatsache nicht mehr allgemein gültig, da z. B. die Li-Salze der Oxyazobenzole immer gelb, also heller farbig sind als die orangegelben freien Oxyazobenzole. Damit ist auch jede Farbveränderung bei der Salzbildung wenigstens nicht primär auf auxochrome Wirkung der Metalle, sondern auf chemische Veränderungen, d. i. auf Übergänge zwischen der gelben und roten Reihe bei der Salzbildung zurückzuführen. So erscheint jetzt das orangegelbe freie Oxyazobenzol als eine feste Lösung von etwas roter Form in viel gelber Form, während beim Übergang in das feste Li-Salz nur das Salz der gelben Reihe gebildet wird.

Auch hier zeigt sich im allgemeinen, daß mit zunehmender Stärke der Alkalimetalle die roten Salze gegenüber den gelben stabiler, also begünstigter werden. So sind fast nur die Li-Salze gelb, die Na-Salze orange, die K-, Rb- und Cs-Salze rot. Dennoch ist dieser Einfluß nicht regelmäßig; denn das Maximum der Rot-Intensität liegt, soweit untersucht, stets nicht bei den Cäsium-, sondern bei den Rubidiumsalzen.

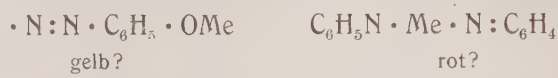
[1]) Berl. Ber. **41**, 1156 (1908).

Die Natur dieser neuen Isomerie ist noch zweifelhaft; es seien deshalb nur folgende Möglichkeiten, zunächst ohne Diskussion angeführt:

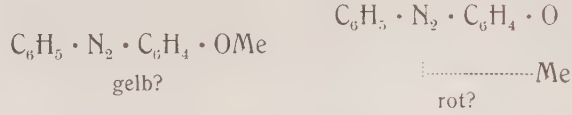
1. Annahme von Stereoisomerie, d. i. Auffassung der 2 Formen als Syn- und Antiazosalze:



2. Annahme von Strukturisomerie, d. i. Auffassung der 2 Formen als Sauerstoff-(Oxyazo)Salzen und Stickstoff-(Chinonhydrazon)Salzen.



3. Annahme von Nebenvalenzisomerie, d. i. Betätigung von Nebenvalenzen etwa im Sinne der Formel

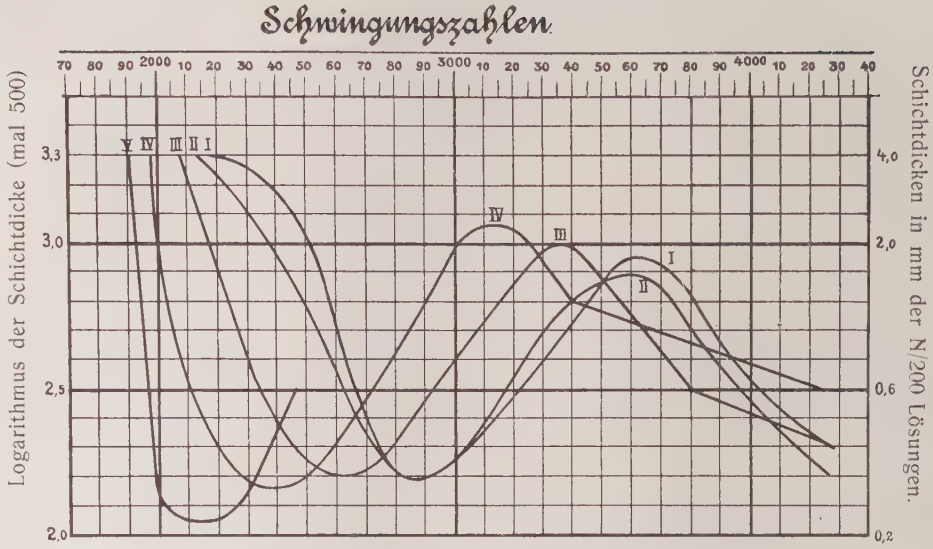


wobei vielleicht nur bei einer bestimmten Konstitution oder Konfiguration (z. B. bei Synsalzen) das Metall seine Nebenvalenz entwickeln könnte.

Lösungen der Oxyazobenzolsalze.

Die meisten Alkalisalze lösen sich nicht nur in Wasser und Alkoholen, sondern auch in indifferenten Medien (z. B. Pyridin, Äther, schwach alkoholhaltigem Benzol usw.) auf, und zwar mit deutlich verschiedener Farbe. So sind Ätherlösungen stets am hellsten (rein gelb), konzentrierte Pyridinlösungen am dunkelsten (orange-rot) und von den verschiedenen Alkalisalzen in ein und demselben Medium die Li-Lösungen stets am hellsten, die Rb-Lösungen (also nicht die Cs-Lösungen) am dunkelsten.

Tafel I.



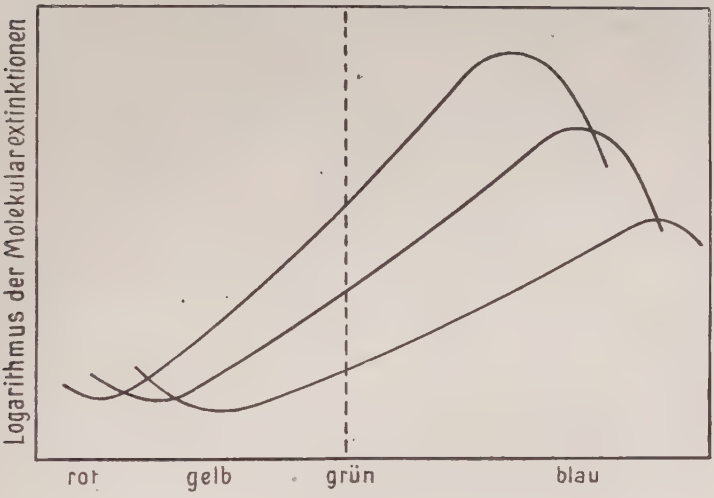
I. Oxyazobenzol in Alkohol.
II. Dipropylaminsalz in Chloroform.
III. Lithiumsalz in Äther.
IV. Rubidiumsalz in Alkohol.
V. Rubidiumsalz in Pyridin (wegen der Absorption des Pyridins im Ultraviolett nicht weiter zu verfolgen).

Die genauere optische Untersuchung der Lösungen (siehe Tafel I) ist am besten mit der Annahme vereinbar, daß in ihnen Gleichgewichte der gelben und roten Salze vorhanden sind, die sich je nach der Natur der Anionen, der Kationen und der Natur des Lösungsmittels und natürlich auch mit der Temperatur verschieben. Im allgemeinen wird das Gleichgewicht zugunsten der roten Form um so mehr verschoben, je stärker positiv die Kationen und auch die Lösungsmittel sind. Da die Oxyazosalze auch in indifferenten Lösungen durch Kohlensäure sehr leicht zersetzt werden, wurden alle optischen Messungen möglichst bei Luftabschluß und die photographischen Aufnahmen in einer von Dr. C. Schaefer konstruierten (noch nicht beschriebenen) abgeänderten Form des Balyschen Gefäßes vorgenommen, mit der sehr kleine Schichtdicken noch exakt zu bestimmen und daher auch ziemlich stark absorbierende Lösungen noch zu photographieren sind. Die Absorptionskurven dieser Salzlösungen im sichtbaren und unsichtbaren Teil des Spektrums sind denen des freien Oxyazobenzols überaus ähnlich, und werden in Übereinstimmung mit der oben angeführten Wirkung vom Dipropylaminsalz in Chloroform bis zum Rubidiumsalz in Pyridin regelmäßig nach dem roten Ende des Spektrums zu verschoben, wie die vorstehende Tafel I zeigt.

Hervorzuheben ist, daß das Salz des Dipropylamins (eine der stärksten Aminbasen) sich in Chloroform optisch vom freien Oxyazobenzol kaum unterscheidet, daß also das Salz ohne merkliche Farbvertiefung gebildet wird; der Einwand, daß die Salzbildung unter diesen Bedingungen nicht vollständig sein könnte, ist bereits von H. Gorke experimentell widerlegt worden.

Die große Ähnlichkeit aller Absorptionskurven weist auf große chemische Ähnlichkeit der in den verschieden farbigen Lösungen als Gleichgewichte anzunehmenden gelben und roten Salze hin, und spricht deshalb nicht für die auf S. 34 unter (2) angeführte Möglichkeit, diese

beiden Chromoisomeren als strukturisomere Sauerstoffsalze und Stickstoffsalze, d. i. als azoide und chinoide Salze aufzufassen, da sie als solche wohl optisch ähnlich stark von einander differieren sollten, wie der Benzoyläther des Oxyazobenzols vom Benzoyl-Chinonhydrazon.[1])



Tafel II.

Noch genauere quantitative Vergleiche ergibt die Bestimmung der Molekularextinktionen der Salze in indifferenten Lösungen mit Martens-Grünbaums Spektralphotometer. Als geeignetste Lichtquelle für alle Lösungen erwies sich die grüne Hg-Linie $\lambda = 546$; denn in dieser Spektralregion ist die Absorption noch verhältnismäßig gering, sodaß größere Konzentrationsgebiete untersucht werden können; außerdem aber liegt das Grün für alle Lösungen zwischen den Gebieten der maximalen und minimalen Absorption. Wie auf Tafel II schematisch dargestellt ist, lassen die Messungen in dem gelben oder blauen Teil des Spektrums einen Vergleich unter einander nicht zu, während man im Spektralgebiet

[1]) Tuck, J. Lond. Chem. Soc. 1907, 450.

des Grün vergleichbare Werte erhält. Die Zunahme der Molekularextinktion für die grüne Quecksilberlinie ($\lambda = 546$) ist also ein ziemlich genaues Maß für die Verschiebung der Absorption nach dem roten Ende des Spektrums.

Die verwendeten Salze waren optisch rein, wie die folgenden Messungen zeigen.

	M. E. (alkohol. Lösung)
Rubidiumsalz aus Alkohol	46
Anderes Präparat aus Alkohol	44
Dasselbe Salz aus Pyridin	43
Kaliumsalz aus Alkohol	35
Oxyazobenzol mit 2 KOC_2H_5	37

Nach den Messungen bei höheren Temperaturen wurde zuletzt stets noch eine Messung bei Zimmertemperatur gemacht, um experimentell festzustellen, daß der Prozeß umkehrbarer war. Hierbei wurden stets wieder die Anfangswerte erhalten, also niemals eine Zersetzung beobachtet.

Die folgenden Messungen der Molekularextinktionen des Natriumsalzes in wässrigen Lösungen bei geringem und großem Alkaliüberschuß zeigen die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, während die große Zunahme der Farbintensität mit der Temperatur (4,3 % pro Grad Celsius) darauf hinweist, daß die Gleichgewichte zwischen gelben und roten Formen in wässriger Lösung zwar nicht wesentlich mit der Verdünnung und der Alkalimenge, wohl aber mit der Temperatur außerordentlich stark zugunsten der roten Modifikation verschoben werden.

Tabelle I.

M. E. ($\lambda = 546$) wässriger Lösungen des Natriumsalzes.

V	2 Mol. NaOH $t = 15^0$	100 Mol. NaOH $t = 15^0$	100 Mol. NaOH $t = 80^0$
50	31	34	92
500	32	32	90

In der nächsten Tabelle ist die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes in Äthylalkohol und Äthylacetat und gleichzeitig wieder der abnorm große Temperaturkoeffizient zu beobachten.

Tabelle II.

M. E. ($\lambda = 546$) des Kaliumsalzes in Äthylalkohol bei verschiedenen Temperaturen.

Kaliumsalz in Äthylalkohol ($+ 4\,KOC_2H_5$).

V	t = 15°	t = 65°
50	36	73
500	38	76

Kaliumsalz in Äthylacetat.

V	t = 15°	t = 95°
40	43	79
500	41	79

In den orangeroten Pyridinlösungen sind die Gleichgewichte so weit zugunsten der roten Modifikation verschoben, daß die Mol.-Extinktionen für die grüne Linie sehr groß sind. Auch ist nach Tabelle III in Pyridinlösung das Beersche Gesetz nicht mehr gültig; die Farbintensität nimmt mit der Verdünnung zu. Dagegen ist der Temperaturkoeffizient hier bedeutend kleiner und nimmt bei verschiedenen Verdünnungen mit der Größe der Molekularextinktion ab. Denn aus den folgenden Bestimmungen berechnet sich der Temperaturkoeffizient bei V = 40 zu 2,0%, bei V = 1000 zu 1,5%.

Tabelle III.

M. E. ($\lambda = 546$) des Kaliumsalzes in Pyridin bei verschiedenen Temperaturen.

V	t = 15°	t = 95°
40	440	760
1000	670	910

Diese optischen Anomalien, die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes, die starke Veränderlichkeit der Lichtabsorption in verschiedenen Lösungsmitteln und die großen Temperaturkoeffizienten beweisen, daß Lösungen der Oxyazobenzolsalze Gleichgewichte zweier Formen, d. i. der im festen Zustande isolierbaren gelben und roten Salze enthalten, die durch Lösungsmittel, Temperatur und Verdünnung verschoben werden.

Der optische Vergleich der fünf Alkalisalze des Oxyazobenzols $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_4 \cdot$(Li, Na, K, Rb, Cs) in nicht oder kaum dissoziierenden Medien zeigt zunächst nach der folgenden Tabelle IV die bemerkenswerte Tatsache, daß das Maximum der Absorption in jedem Lösungsmittel — allerdings mit Ausnahme des ganz abnorm stark auxochrom wirkenden Pyridins — von den Lösungen des Rubidiumsalzes (und nicht das Cäsiumsalzes) erreicht wird, genau entsprechend der Farbveränderung der festen Salze.

Tabelle IV.

M. E. ($\lambda = 546$) der Oxyazobenzolsalze. $V = 200$, $t = 15^0$.

Lösungsmittel	Li	Na	K	Rb	Cs
Äther	12	—	—	—	—
Amylalkohol	—	33	36	43	23
Äthylalkohol	33	32	35	43	24
Essigsaures Äthyl	15	40	43	81	53
Pyridin	190	410	500	510	530

Die rötlichen, sehr stark absorbierenden Py-Lösungen der Alkalisalze zeigen durch ihre großen Molekularextinktionen, daß in ihnen ganz überwiegend die roten Salze gelöst sind, während umgekehrt die gelben Lösungen des Lithiumsalzes in Äther und Äthylacetat fast nur gelbe Salze enthalten dürften. Bemerkenswert ist noch, daß Äthyl- und Amylalkohol-Lösungen optisch identisch sind, obgleich die

Salze in ersterem bekanntlich noch erheblich, in letzterem kaum ionisiert sind.

In reinen Kohlenwasserstoffen (Benzol und Hexan) sind die Alkalisalze nicht, in Äther ist nur das Li-Salz löslich. Daß diese indifferentesten Medien das Lösungsgleichgewicht noch mehr auf die Seite der gelben Salze verschieben, zeigt die optische Untersuchung der Salze in benzol- und hexanhaltigen Lösungsgemischen, die bisweilen fast 90% dieser Kohlenwasserstoffe enthalten können, ohne festes Salz abzuscheiden.

Bereits der Augenschein lehrt, daß die rötlichen Pyrridinlösungen durch Zusatz von Benzol gelb werden; genaueres zeigt die folgende kleine Tabelle, so z. B. daß selbst die geringe Molekularextinktion in Äthylacetat durch Benzol noch herabgedrückt wird.

Tabelle V.

M. E. ($\lambda = 546$) des Kaliumsalzes; $V = 200$, $t = 15^0$.

In Pyridin und Benzol.

% Benzol	0%	80%	92%
M. E.	500	52	28

In Äthylacetat und Benzol.

% Benzol	0%	60%	80%
M. E.	45	35	24

Äthylalkoholische Salzlösungen können so benzolreich gemacht werden, daß sie schließlich nur noch 4% Alkohol enthalten. Die Wirkung ist auch hier dieselbe; die darin untersuchten drei Alkalisalze zeigen alsdann sogar fast identische Minima der Molekularextinktionen.

Tabelle VI.

M. E. ($\lambda = 546$) in Alkohol und Benzol oder Hexan.
$V = 200$, $t = 15°$.

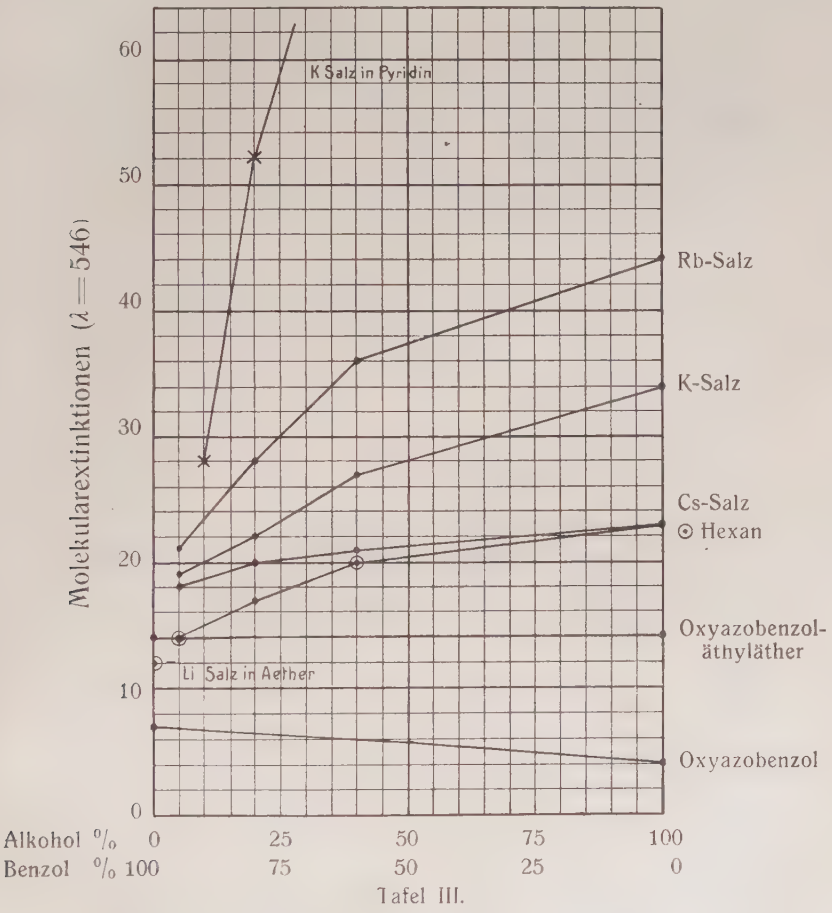
Salz	Benzol			Hexan
	K	Rb	Cs	Cs
100% Alkohol	34	43	23	23
40% „	27	36	21	20
20% „	22	28	20	18
4% „	19	21	18	14

Die graphische Darstellung dieser Verschiebung des Gleichgewichts in den Lösungen des K-, Rb- und Cs-Salzes durch indifferente Lösungsmittel nach der „gelben" Seite gibt das sehr instruktive Bild auf S. 43, welches durch die Einfügung von freiem Oxyazobenzol und Oxyazobenzoläthyläther vervollständigt wird.

Man sieht deutlich, wie alle Kurven, deren Maxima im absoluten Alkohol je nach der Natur der Alkalimetalle sehr verschieden hoch beginnen, sich mit Zunahme des Benzolgehaltes einander so sehr nähern, daß sie in reinem Benzol sich in der Nähe der sehr kleinen Werte der Benzollösung des Oxyazobenzoläthers oder des Li-Salzes in absolutem Äther fast vereinigen würden, wenn sich solche reine Benzollösungen herstellen und untersuchen ließen. Als Ersatz für diese nicht herstellbaren Alkalisalzlösungen lassen sich aber wenigstens Benzol- und sogar Hexanlösungen mit organischen Basen herstellen, die bei Anwendung eines großen Überschusses (100 Mol.) des starken Dipropylamins sicher praktisch alles Oxyazobenzol als Dipropylammoniumsalz enthalten, da nach Gorke[1]) unter gleichen Bedingungen schon fürdas schwächere Ammoniak die totale Salzbildung nachge-

[1]) loc. cit.

wiesen worden ist. Tatsächlich ist die Molekularextinktion einer solchen Lösung (M. E. = 9) fast identisch mit der des Oxyazobenzols (M. E. = 7).



Tafel III.

Die folgende Tabelle VII zeigt die große Veränderlichkeit der Molekularextinktionen der Oxyazosalze und im Unterschied hierzu die sehr geringe und fast konstante Molekularextinktion des freien Oxyazobenzols in denselben Lösungsmitteln.

Tabelle VII.

M. E. ($\lambda = 546$) von Oxyazobenzolsalzen und freiem Oxyazobenzol in verschiedenen Medien. $V = 200$, $t = 15^0$.

	Mol.-Ext.
Rb-Salz in Pyridin	510
Rb-Salz in Äthylacetat	81
Rb-Salz in Alkohol	44
Cs-Salz in Alkohol	24
Cs-Salz in Benzol mit 4% Alkohol	18
Cs-Salz in Hexan mit 4% Alkohol	14
Li-Salz in Äther	12
Oxyazobenzol + 100 Mol. Dipropylamin in Benzol	9
Oxyazobenzol in Kohlenstofftetrachlorid	8
Oxyazobenzol in Chloroform	7
Oxyazobenzol in Pyridin	7
Oxyazobenzol in Benzol	7
Oxyazobenzol in Alkohol	5.

Die Alkalisalze des Benzol-azo-2,6-Dibromphenols, die durch eine allmähliche Farbezunahme vom gelben Li-Salz bis zum orangen Cs-Salz charakterisiert sind (Seite 34), lösen sich sämtlich in Äther. Das Absorptionsspektrum der alkoholischen Lösungen des freien Dibromoxyazobenzols ist dem des ursprünglichen Oxyazobenzols und das der ätherischen Lösungen des Dibromkaliumsalzes dem des Li-Oxyazobenzols so überaus ähnlich, daß die letzteren beiden Kurven sich von den ersteren beiden fast nur dadurch unterscheiden, daß sie mehr nach dem Rot hin verschoben sind.

Ganz übereinstimmend hiermit sind auch die Molekularextinktionen der Dibromsalze nur wenig in gleichem Sinne verändert. Denn die folgende Tabelle 8 zeigt, daß ihre ätherischen und alkoholischen Lösungen optisch untereinander fast identisch sind, während die bromfreien Oxyazobenzolsalze fest und in Lösung wesentlich verschiedene Farbe besitzen.

Nur in dem stark auxochrom wirkenden Pyridin nehmen die Molekularextinktionen der Dibromsalze mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls etwas zu, während die zum Vergleich angefügten analogen Werte der gewöhnlichen Oxyazosalze sich viel stärker, und zwar entsprechend der Farbe der festen Salze verändern. Denn hier gibt die Lösung des gelben Li-Salzes die kleinsten, die des orangen Na-Salzes mittlere, und die der roten K-, Rb- und Cs-Salze die größten, untereinander fast gleichen Werte.

Tabelle 8.

M. E. ($\lambda = 546$) der Dibromoxyazobenzolsalze
$V = 400$, $t = 15^0$.

Lösungsmittel	Li	Na	K	Rb	Cs
Äther	15	17	18	18	—
Äthylalkohol	39	37	35	35	36
Pyridin	140	170	180	210	220
Oxyazobenzolsalze					
Pyridin	190	410	500	510	530

Diese Tatsachen zeigen, daß ein enger Zusammenhang zwischen der Farbintensität einer Salzreihe in einem indifferenten stark auxochrom wirkenden Lösungsmittel und der Farbe der festen Salze existiert.

Die Gesamtheit dieser ziemlich komplizierten Beobachtungen läßt sich also befriedigend dadurch erklären, daß in allen indifferenten Medien nur das gelbe Oxyazobenzol gelöst ist und daß die optisch stark variablen Salzlösungen Gleichgewichte gelber und roter Salze erhalten, die sich je nach der Natur der Kationen, der Anionen und der Lösungsmittel verschieben. In indifferenten Medien sind fast nur die gelben Salze, in Alkohol- und vor allem in Pyridinlösungen in zunehmender Menge auch rote Salze (wohl in Verbindung mit dem Lösungsmittel) vorhanden. Endlich

scheint die Begünstigung der gelben Salze beim Dibromkörper $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$ darauf hingewiesen, daß durch negative Gruppen im Phenolrest die gelben Formen stabiler werden. Ob umgekehrt negative Gruppen im Benzolrest die roten Salze stabiler machen, läßt sich auf Grund der bisherigen Versuche nicht entscheiden.

Daß in allen Lösungen gelbe und rote Salze in Verbindung mit den verschiedenen Lösungsmitteln vorhanden sein werden, zeigt sich auch daraus, daß aus den Lösungen in Alkohol, Essigester, Pyridin usw. die Salze stets mit $^1/_2$ Mol. des betreffenden Lösungsmittels in Form der oben bereits erwähnten orangefarbenen Mischsalze auskristallisieren — natürlich wohl deshalb, weil diese Additionsprodukte am wenigsten löslich sind. Die Gleichfarbigkeit aller dieser Salze mit „Kristallflüssigkeit" zeigt aber auch wieder, daß das addierte Lösungsmittel in den festen Salzen keinen Einfluß auf die Farbe ausübt; was deshalb zu betonen ist, weil die in denselben Medien gelösten Salze sich optisch sehr stark unterscheiden. In den festen Salzen sind konstante Verbindungen von 1 Mol. gelbem und 1 Mol. rotem Salz, in den Lösungen bewegliche, durch das Lösungsmittel verschiedenartig verschobene Gleichgewichte gelber und roter Salze vorhanden.

Darstellung und Eigenschaften der Salze.

Salze aus gewöhnlichem Oxyazobenzol.

In der Literatur finden sich nur wenige Angaben über die Salze von p-Oxyazobenzol. So hat Farmer ein gelbes Natriumsalz mit 3 Molekülen Wasser beschrieben, welches durch Verlust des Wassers braun wurde. Gorke, Köppe und Staiger haben das Ammoniumsalz bei langsamem Erkalten einer in der Hitze mit Ammoniak gesättigten wässrigen Lösung in Gestalt glänzend roter Nadeln erhalten, jedoch nicht analysiert. Endlich ist schon von Kekulé ein gelbes Silbersalz beschrieben worden.

Oxyazobenzol wurde durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure, sodann durch Kochen mit Tierkohle in alkoholischer Lösung vollkommen optisch rein erhalten; die Molekularextinktionen für verschiedene Linien stimmten mit den von Gorke, Köppe und Staiger gefundenen Zahlen überein. Nur diese reine Substanz wurde für alle weiteren Versuche verwendet.

Die Salze wurden stets auf folgende Weise dargestellt: 2—3 g Oxyazobenzol wurden mit der äquivalenten Menge Alkali in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad eingedampft und dann noch bei 100° etwa eine Stunde lang getrocknet. Die gepulverte Masse wurde zunächst mit trockenem Benzol gewaschen, um Spuren von freiem Oxyazobenzol zu entfernen, dann wieder mit Benzol übergossen und mit einigen Tropfen Methyl- oder Äthylalkohol gelinde erwärmt, wobei das Salz bis auf Spuren von Verunreinigungen (Carbonat) allmählich in Lösung ging. Das gelbe Filtrat wurde bei etwa 50° verdunstet und ergab nach

einiger Zeit die betreffenden Salze als orange kristallinische Massen mit $^1/_2$ Mol. Kristallalkohol. Nochmals auf dieselbe Weise umkristallisiert, waren sie auch optisch vollkommen rein, d. i. sie zeigten konstante Molekularextinktionen. Bei vorsichtigem Operieren kann man sie meist in einer Ausbeute von 75% erhalten, mit Ausnahme der Li-Salze, deren Schwerlöslichkeit in Alkohol die Ausbeute etwas verringerte.

Die so erhaltenen orangen Salze mit $^1/_2$ Mol. Alkohol verändern sich selbst an feuchter Luft kaum; dagegen absorbieren die durch Erhitzen auf 100° erhaltenen wasserfreien meist dunkleren Salze an der Luft so rasch Wasser, daß man dies bereits nach einigen Minuten durch Aufhellung der Farbe erkennen kann.

In Benzol, Chloroform und in den übrigen Kohlenwasserstoffen sind die Salze unlöslich. Sie lösen sich aber außerordentlich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, weniger leicht in Amylalkohol, Aceton, Essigsäureäthyl und Pyridin. In Äther ist nur das hellgelbe Lithiumsalz mäßig leicht löslich.

Thallium- und Silbersalz wurden ebenfalls untersucht. Das erstere wurde stets als ein orange gefärbtes Salz aus den Alkalisalzen gefällt, und ließ sich aus viel Alkohol oder Wasser ohne Änderung der Farbe umkristallisieren. In derselben Weise dargestellt, wurde das Silbersalz fast immer zuerst in einer roten Modifikation erhalten, die aber so labil war, daß sie sich schon unter der Lösung in die gelbe Form verwandelte.

Lithiumsalz.

Das reine (alkoholfreie) Salz ist hellgelb und zwar auffallend viel heller als Oxyazobenzol selbst; ferner ist es von den anderen Salzen auch dadurch unterschieden, daß es in Äther löslich ist, jedoch nicht in einer zur Molekulargewichtsbestimmung genügenden Menge.

0,1436 g Sbst.: 0,0360 g Li_2SO_4
0,0924 g Sbst.: 0,0242 g Li_2SO_4

$C_{12}H_{11}ON_2Li$: Ber. Li 3,43
Gef. Li 3,20 3,33.

Das Salz mit Kristallalkohol ist orangegelb.

0,1588 g Sbst. verlor bei 100° 0,0156 g C_2H_5OH.

$C_{12}H_{11}ON_2Li$, $^1/_2 C_2H_5OH$: Ber. $^1/_2 C_2H_5OH$ 10,1
Gef. $^1/_2 C_2H_5OH$ 9,8.

Natriumsalz.

Das reine Natriumsalz ist dunkel orange.

0,1502 g Subst.: 0,0496 g Na_2SO_4.

$C_{12}H_{11}ON_2Na$ Ber. Na 10,4
Gef. Na 10,7.

Aus den Lösungen kristallisieren orangefarbene Salze mit Kristalllösungsmittel; das Salz mit Kristallalkohol enthält $^1/_2$ Mol. C_2H_6O.

0,2090 g Sbst. verlor bei 100° 0,0202 g C_2H_5OH.

$C_{12}H_{11}ON_2Na$, $^1/_2 C_2H_5OH$ Ber. $^1/_2 C_2H_5OH$ 9,5
Gef. $^1/_2 C_2H_5OH$ 9,7.

Auch das nach Former dargestellte Trihydrat ist in reinem Zustande orange, und nicht braun.

Kaliumsalz.

Das reine Kaliumsalz ist rot, etwa von der Nuance des Azobenzols.

0,1136 g Sbst. 0,0422 g K_2SO_4.

$C_{12}H_{11}ON_2K$ Ber. K 16,5
Gef. K 16,7.

Die Salze mit Kristallflüssigkeit sind, unabhängig von der Natur des Kristallösungsmittels, stets orange und binden zufolge zahlreicher Analysen stets $^1/_2$ Mol. desselben.

a) Salz mit Kristallalkohol.

1,1878 g Sbst. verloren bei 100° 0,1168 g C_2H_5OH.

$C_{12}H_{11}ON_2K$, $^1/_2 C_2H_5OH$ Ber. $^1/_2 C_2H_5OH$ 8,9
Gef. $^1/_2 C_2H_5OH$ 9,8.

b) Salz mit Kristallaceton.

0,0946 g Sbst. verloren bei 100° 0,0110 g $(CH_3)_2CO$.

$C_{12}H_{11}ON_2K$, $^1/_2 C_3H_6O$ Ber. $^1/_2 C_3H_6O$ 11,0
Gef. $^1/_2 C_3H_6O$ 11,6.

c) Salz mit Kristalläthylacetat.

0,1304 g Sbst. verloren bei 100° 0,0204 g $CH_3COOC_2H_5$

$C_{12}H_{11}ON_2K$, $^1/_2 C_4H_8O_2$ Ber. $^1/_2 C_4H_8O_2$ 15.7
Gef. $^1/_2 C_4H_8O_2$ 15,5.

d) Salz mit Kristallpyridin.

0,1568 g Sbst. verloren bei 100° 0,0224 g C_5H_5N.

$C_{12}H_{11}ON_2K$, $^1/_2 C_5H_5N$ Ber. $^1/_2 C_5H_5N$ 14,4
Gef. $^1/_2 C_5H_5N$ 14,3.

Rubidiumsalz.

Das reine Rubidiumsalz ist dunkelrot, also intensiver farbig als das Kaliumsalz.

0,0990 g Sbst. 0,0456 g Rb_2SO_4

$C_{12}H_{11}ON_2Rb$ Ber. Rb 30,2
Gef. Rb 29,5.

Die Verbindungen mit $^1/_2$ Mol. organischem Lösungsmittel sind auch hier stets orange; analysiert wurden die Salze mit Methylalkohol und Pyridin.

a) Salz aus Methylalkohol.

0,1986 g Sbst. verloren bei 100° 0,0120 g CH_3OH.

$C_{12}H_{11}ON_2Rb$, $^1/_2 CH_4O$ Ber. $^1/_2 CH_4O$ 5,3
Gef. $^1/_2 CH_4O$ 6,0.

b) Salz aus Pyridin.

0,1628 g Sbst. verloren bei 100° 0,0202 g C_5H_5N.

$C_{12}H_{11}ON_2Rb$, $^1/_2 C_5H_5N$ Ber. $^1/_2 C_5H_5N$ 12,3
Gef. $^1/_2 C_5H_5N$ 12,4.

Cäsiumsalz.

Das reine Cäsiumsalz ist ziegelrot. Die orangen Methylalkohol- und Pyridin-haltigen Salze wurden analysiert.

a) Salz mit Methylalkohol.

0,1046 g Sbst.: 0,0542 g Cs_2SO_4.

$C_{12}H_{11}ON_2Cs$, $^1/_2 CH_4O$: Ber. Cs 38,4
Gef. Cs 38,2.

0,1620 g Sbst. verloren bei 100° 0,0078 g CH_3OH.

Ber. $^1/_2 CH_4O$ 4,7
Gef. $^1/_2 CH_4O$ 4,8.

b) Salz mit Pyridin.

0,2324 g Sbst. verloren bei 100° 0,0256 g C_5H_5N.

$C_{12}H_{11}ON_2Cs$, $^1{}_2 C_5H_5N$: Ber. $^1/_2 C_5H_5N$ 10,7
Gef. $^1/_2 C_5H_5N$ 11,0.

p-Chlor- und p-Brombenzolazophenol und deren Salze.

Obgleich die beiden freien Halogen-Oxyazokörper nach Angabe von Hewitt und Pope[1]) sowie von Farmer[2]) nicht die von Hewitt bei vielen Oxyazokörpern entdeckten Hydrate geben sollten, gelingt es doch, beim vorsichtigen Ansäuern der auf 0° gekühlten ammoniakalischen Lösung auch hier die Hydrate auszufällen.

p-Chlorbenzolazophenolhydrat

entsteht so als hellroter Niederschlag, der sich zuweilen schon in der Lösung plötzlich in die gelbe wasserfreie

[1]) Berl. Ber. **26**, 2975 (1893); **28**, 799 (1895).
[2]) Inaug.-Diss., Würzburg.

Modifikation umwandelt und an der Luft sehr rasch Wasser verliert.

Die rasch ausgeführte Analyse machte das Vorhandensein von $^1/_2$ Mol. Wasser sehr wahrscheinlich.

0,0984 g Sbst. verloren bei 100° 0,0032 g H_2O.

$C_{12}H_{11}ON_2Cl$, $^1/_2H_2O$: Ber. $^1/_2H_2O$ 3,7
Gef. $^1/_2H_2O$ 3,3.

p-Brombenzolazophenolhydrat

wurde auf dieselbe Weise erhalten, ist dunkelrot und so stabil, daß es wochenlang aufbewahrt werden kann, ohne Wasser zu verlieren.

0,2812 g Sbst. verloren bei 100° 0,0088 g H_2O.

$C_{12}H_{11}ON_2Br$, $^1/_2H_2O$: Ber. $^1/_2H_2O$ 3,2
Gef. $^1{}_2H_2O$ 3,1.

Salze der Halogenderivate.

Die Salze wurden genau wie die des Oxyazobenzols dargestellt. Die Farbunterschiede zwischen ersteren und letzteren sind, wie schon die Tabelle auf Seite 32 zeigt, unbedeutend. Aus Lösungen werden sie stets mit dem charakteristischen halben Mol. Kristallösungsmittel erhalten. Analysiert wurden folgende:

Kaliumsalz des p-Bromoxyazobenzols mit Methylalkohol.

0,1288 g Sbst. verloren bei 100° 0,0070 g CH_3OH.

$C_{12}H_{10}ON_2BrK$, $^1/_2CH_4O$: Ber. CH_4O 4,9
Gef. CH_4O 5,4.

Kaliumsalz des p-Bromoxyazobenzols mit Pyridin.

0,1534 g Sbst. verloren bei 100° 0,0172 g C_5H_5N.

$C_{12}H_{10}ON_2BrK$, $^1{}_2C_5H_5N$: Ber. C_5H_5N 11,1
Gef. C_5H_5N 11,2.

Salze des Benzolazodibromphenols.

Die auf die übliche Weise dargestellten Alkalisalze konnten stets nur gelb erhalten werden. Dagegen wird das Silbersalz immer rot gefällt; eine gelbe Modifikation wurde nie erhalten.

Folgende Salze wurden nach dem Trocknen bei 100° analysiert:

Natriumsalz.

0,1874 g Sbst.: 0,0362 g Na_2SO_4.

$C_{12}H_9ON_2Br_2Na$: Ber. Na 6,1
Gef. Na 6,3.

Kaliumsalz.

0,1512 g Sbst.: 0,0322 g K_2SO_4.

$C_{12}H_9ON_2Br_2K$: Ber. K 9,9
Gef. K 9,6.

Rubidiumsalz.

0,1036 g Sbst.: 0,0320 g $RbSO_4$.

$C_{12}H_9ON_2Br_2Rb$: Ber. Rb 19,4
Gef. Rb 19,7.

Cäsiumsalz.

0,1372 g Sbst.: 0,0506 g Cs_2SO_4.

$C_{12}H_9ON_2Br_2Cs$: Ber. Cs 27,3
Gef. Cs 27,1.

Die Salze mit Kristallflüssigkeit treten hier nicht immer auf; das Cäsiumsalz kristallisierte sogar ohne Methylalkohol. Doch existieren nach folgendem auch orange Mischsalze mit $^1/_2$ Mol. Lösungsmittel.

Kaliumsalz mit Pyridin.

0,1164 g Sbst. verloren bei 100° 0,0108 g C_5H_5N.

$C_{12}H_9ON_2Br_2K$, $^1/_2 C_5H_5N$: Ber. C_5H_5N 9,1
Gef. C_5H_5N 9,3.

Rubidiumsalz mit Methylalkohol.

0,5696 g Sbst. verloren bei 100° 0,0224 g CH_3OH.

$C_{12}H_9ON_2Br_2Rb$, $^1/_2 CH_4O$: Ber. CH_4O 3,9
Gef. CH_4O 3,9.

Die Salze des Tribrombenzoazophenols waren sehr unstabil und schwer rein zu gewinnen, so daß sie nicht genauer untersucht wurden.

Lebenslauf.

Ich, Philip Robertson, evang. Konfession, bin am 22. September 1884 in Auckland (Neuseeland) geboren. Nach Absolvierung der Realschule (mit Latein) bezog ich im Jahre 1901 die Universität in Neuseeland, bestand nach 3 Jahren das Baccalaureatsexamen und erhielt im Jahre 1904 den Grad eines Mag. Art. In dieser Zeit habe ich verschiedene wissenschaftliche Arbeiten veröffentlicht. Im Jahre 1905 erhielt ich den Cecil Rhodes-Preis und siedelte nach England über, woselbst ich nach Verlauf von 2 Jahren an der Universität Oxford den Grad eines Bacc. Art. erlangte. Sodann beschäftigte ich mich noch ein weiteres Jahr mit einer chemischen Arbeit, die ebenfalls veröffentlicht wurde. Im Sommersemester 1908 bezog ich die Universität Leipzig und bestand daselbst das chemische Verbandsexamen.